



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C25D 3/38, 3/101, 7/00, H05K 3/18, 3/40</p>	A1	<p>(11) 国際公開番号 WO00/14306</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月16日(16.03.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04797</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月3日(03.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ  特願平10/249453 1998年9月3日(03.09.98) JP  特願平11/220363 1999年8月3日(03.08.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 荏原製作所(EBARA CORPORATION)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 長井瑞樹(NAGAI, Mizuki)[JP/JP] 本郷明久(HONGO, Akihisa)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作所内 Tokyo, (JP) 大野寛二(OHNO, Kanji)[JP/JP] 〒228-0827 神奈川県相模原市磯部1310-9 Kanagawa, (JP) 石井和夫(ISHII, Kazuo)[JP/JP] 〒253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵2150-4 Kanagawa, (JP) 君塚亮一(KIMIZUKA, Ryoichi)[JP/JP] 〒156-0043 東京都世田谷区松原5丁目15番6号 Tokyo, (JP)</p>		
<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		
<p>(54) Title: METHOD FOR PLATING SUBSTRATE AND APPARATUS</p> <p>(54) 発明の名称 基板のめっき方法及び装置</p> <p>(57) Abstract  A method for plating a substrate for the copper damascene wiring which comprises plating with copper a surface of a substrate having fine slots and holes for wiring formed thereon, to thereby fill the slots and holes with a plated copper layer, wherein an electrolytic plating is carried out by using a plating liquid having concentrations of copper sulfate (<math>\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math>), sulfuric acid (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>) and chloride ion of 4 to 250 g/l, 10 to 200 g/l, 0 to 100 mg/l, respectively. Further, a copper plating bath being more preferable and more suitable to the copper damascene method is provided by adding a sulfur compound in a concentration selected according to the ratio of sulfuric acid / copper sulfate pentahydrate. This method can be used for plating with copper fine slots and holes formed on a substrate for copper damascene wiring with efficiency while preventing the generation of a foam, without the need for a specific machine or electrical facility.</p>		

(57)要約

本発明は、特別の機械あるいは電氣的設備を必要とせずに、微細な溝あるいは孔に対し、気泡の発生を防ぎながら効率よく銅めっきを行うことのできる銅ダマシン配線用基板のめっき方法を提供するものである。

表面に配線用の微細な溝や穴が形成された被めっき基板の該表面に銅めっきを行い該溝や穴を銅めっき膜で埋める基板のめっき方法であって、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) の濃度が4乃至250 g/l、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) の濃度が10乃至200 g/l、塩素イオンの濃度が0乃至100 mg/lのめっき液を用いて電解めっきを行う。

また、添加剤としてイオウ系化合物を添加し、その濃度を硫酸/硫酸銅五水塩の比に応じて選択することにより、より好ましい銅ダマシン法に適した銅めっき浴となる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦  
AL アルバニア  
AM アルメニア  
AT オーストリア  
AU オーストラリア  
AZ アゼルバイジャン  
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
BS バルルース  
CA カナダ  
CC 中央アフリカ  
CH コンゴ  
CI コートジボアール  
CM カメルーン  
CN 中国  
CO コスタ・リカ  
CY キューバ  
CZ キプロス  
DE チェッコ  
DK デンマーク

DM ドミニカ  
EE エストニア  
FI フィンランド  
FR フランス  
GB ガボン  
GD グレナダ  
GE グルジア  
GH ガーナ  
GM ガンビア  
GN ギニア  
GW ギニア・ビサウ  
HR クロアチア  
HU ハンガリー  
ID インドネシア  
IE アイルランド  
IL イスラエル  
IN インド  
IT イタリア  
JP 日本  
KE ケニア  
KG キルギスタン  
KP 北朝鮮  
KR 韓国

KZ カザフスタン  
LC セントルシア  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリ・ランカ  
LS リベリア  
LT レント  
LV リトアニア  
LU ルクセンブルグ  
LV ラトヴィア  
MA モロッコ  
MC モナコ  
MD モルドヴァ  
MG マダガスカル  
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア  
共和国  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
MX メキシコ  
NE ニジェール  
NL オランダ  
NO ノールウェー  
NZ ニュージーランド  
PL ポーランド  
PT ポルトガル  
RO ルーマニア

RU ロシア  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SG シンガポール  
SI スロヴェニア  
SK スロヴァキア  
SL シエラ・レオネ  
SN セネガル  
SZ スワジランド  
TD チャド  
TG トーゴ  
TJ タジキスタン  
TM タンザニア  
TN トンク・ニスタン  
TR トルコ  
TT トリニダード・トバゴ  
UA ウクライナ  
UG ウガンダ  
US 米国  
UZ ウズベキスタン  
VN ヴイエトナム  
YU ユーゴスラヴィア  
ZA 南アフリカ共和国  
ZW ジンバブエ

## 明 細 書

## 基板のめっき方法及び装置

## 技術分野

本発明は基板の表面にめっき処理を施す基板のめっき方法及び装置に関し、特に半導体基板等の表面に配線用の微細な溝や穴が形成された基板の該溝や孔を銅めっきで埋め込むのに好適な基板のめっき方法及び装置、更にめっき液の組成に関するものである。

## 背景技術

従来、プリント基板の銅めっきではスルーホール中の膜厚を均一に成長させるためめっき液の銅濃度は低くし、所謂スローイングパワーを良くしている（ハイスロー浴）。これは陰極分極を高めることで陰極の過電圧を上げ均一電着性を向上させるためである。但し、これらのプリント基板の孔の寸法は $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度で、孔中の液流がある程度期待できる範囲にある。

半導体ウエハの面に形成される配線用の溝や穴の幅や径寸法は、上述したように $0.2\mu\text{m}$ 以下の行き止まりの溝や穴である。このようなレベルの微細な溝や穴になると該溝や穴中に液流を生じさせることが無理で、また電場による電気泳動速度も数値的に小さく銅イオンの穴中への補充はほとんどイオン濃度の拡散によって賄われる。穴中への銅イオンの拡散量は穴の径が小さくなるに従い、その2乗（穴の入り口の面積）に反比例する。

これに対して、穴中への銅イオンの析出量は略穴の径に反比例する。

従って、将来半導体デバイスの集積度が上がり、溝幅や穴径が小さくなることで溝や穴中の銅イオンは拡散律速になることが予想できる。特に穴径が $0.15\mu\text{m}$ 以下になり、アスペクト比が大きくなるめっき液の攪拌方法によっては、拡散律速になりやすい状況にある。

#### 発明の開示

本発明は上述の点に鑑みてなされたもので、特別の機械あるいは電気的設備を必要とせずに、微細な溝あるいは孔に対し、効率よく銅めっきを行うことのできる銅ダマシン配線用基板のめっき方法及び装置を提供することを目的とする。

また、半導体デバイスの集積度が上がり、溝幅や穴径が小さくなっても溝や穴中の銅イオンが拡散律速になることなく、銅めっきにより基板上に形成された微細な溝や穴を良好に埋め込むことができる基板めっき方法及び装置を提供することを目的とする。

本発明者は、銅ダマシン法に適した銅めっき浴について鋭意検討した結果、主要構成成分である硫酸銅、硫酸および塩素イオン濃度を一定の範囲とした酸性銅めっき浴は気泡の発生が少なく、しかもつき回りよくアスペクト比の高い微小溝や微小孔の中にも銅皮膜を析出することが可能なことを見出した。

また、添加剤としてイオウ系化合物と高分子化合物を添加し、その濃度を硫酸／硫酸銅五水塩の比に応じて選択することにより、より好ましい銅ダマシン法に適した銅めっき浴となることを見出した。

すなわち本発明は、硫酸銅濃度が4乃至 $250\text{g/l}$ （好ましくは $100$ 乃至 $250\text{g/l}$ ）、硫酸濃度が $10$ 乃至 $200\text{g/l}$ （好ましくは $10$ 乃至 $100\text{g/l}$ ）および塩素イオン濃度が $0$ 乃至 $100\text{mg/l}$

1であることを特徴とする銅ダマシン配線用銅めっき液を用いるものである。

また本発明は、更にイオウ系化合物を含有し、イオウ系化合物の配合量が、硫酸／硫酸銅五水塩の比が1以下の場合は、0.05乃至10mg/lであり、硫酸／硫酸銅五水塩の比が1以上の場合は、0.1乃至50mg/lである上記の銅ダマシン配線用銅めっき液を用いるものである。

また本発明は、前記組成のめっき液中に少なくとも0.14乃至70 $\mu$ mol/lのある種のイオウ化合物と、ある種の高分子化合物を10mg/l乃至5g/lと、窒素化合物を0.01mg/l乃至100mg/l含有する銅ダマシン配線用銅めっき液を用いるものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は微小配線溝または微小配線孔に金属銅を析出させるために特に好ましいイオウ系化合物添加量とB/A比の関係を示す図である。

図2は被めっき基板の穴中での拡散量と析出量の比較例を示す図である。

図3は被めっき基板の表面に形成される穴の形状例を示す図である。

図4は本発明に係るめっき装置のめっき槽の構成例を示す図である。

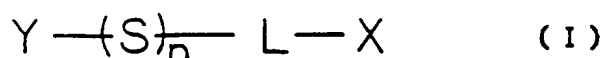
図5は図4のB部分の拡大図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

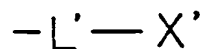
本発明の第1の実施の形態の銅ダマシン配線用銅めっき液は、その基本構成成分として硫酸銅、硫酸および通常塩素イオンを含むが、これら各成分の濃度は、硫酸銅濃度が4乃至250g/l、硫酸濃度が10乃至200g/l、塩素イオン濃度が0乃至100mg/lである。また、

浴中の硫酸／硫酸銅五水塩の比（以下、「B／A比」という）は、0.1から25程度であり、0.2から5程度が特に好ましい。

また、本発明の銅ダマシン配線用銅めっき液（以下、「銅ダマシンめっき液」という）には、添加剤としてイオウ系化合物を配合することができる。このイオウ系化合物の例としては、次の式（I）



〔式中、Lは低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1から6のアルキレン基を示し、Xは水素原子、 $-SO_3M$ 基または $-PO_3M$ 基（ここで、Mは水素原子、アルカリ金属原子またはアミノ基を示す）を示し、Yはアルキルアミノカルボチオ基または、次の基



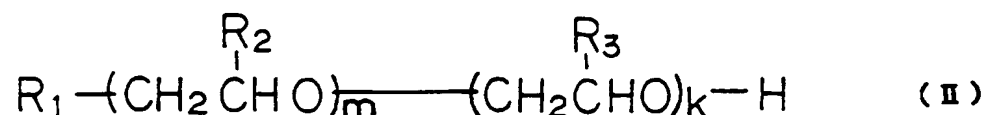
（ここで、L'は低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1から6のアルキレン基を示し、X'は $-SO_3M$ 基または $-PO_3M$ 基（Mは前記した意味を有する）を示し、nは1～5の整数を示す〕で表される多硫化アルキレン化合物が挙げられる。

このイオウ系化合物は、析出物を緻密化する作用を有するものであり、その具体例としては、N,N-ジメチルジチオカルバミルプロピルスルホン酸、O-エチル-S-(3-プロピルスルホン酸)-ジチオカルボネート、ビス-(スルホプロピル)ジスルフィド等やそれらの塩を挙げることができる。

イオウ系化合物の銅ダマシンめっき液への添加量は、銅ダマシンめっ

き液の硫酸／硫酸銅の比に対応して定める必要がある。具体的には、B／A比が1以下の場合は、0.14乃至70  $\mu\text{mol/l}$ であり、B／A比が1以上の場合は、0.14乃至150  $\mu\text{mol/l}$ とすることが必要である。イオウ系化合物添加量とB／A比の特に好ましい範囲を図に示せば図1の通りである。すなわち、イオウ系化合物添加量 ( $\mu\text{mol}$ ) を縦軸に、B／A比を横軸に取った場合、次の9個の座標、(0.05, 0.14)、(0.05, 1)、(0.1, 1.1)、(1, 70)、(30, 100)、(50, 150)、(30, 10)、(10, 1.4) および (1, 0.14) で囲まれる範囲が特に好ましい範囲である。

更に、本発明の銅ダマシン配線用銅めっき液には、添加剤として高分子系有機添加剤を配合することができる。高分子系有機添加剤の例としては、次の式 (II)



[式中、R<sub>1</sub>は、炭素数8から25の高級アルコールの残基、炭素数1から25のアルキル基を有するアルキルフェノールの残基、炭素数1から25のアルキル基を有するアルキルナフトールの残基、炭素数3から22の脂肪酸アミドの残基、炭素数2から4のアルキルアミンの残基または水酸基を示し、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、水素原子またはメチル基を示し、mおよびnは1から100の整数を示す]で表される高分子化合物を挙げることができる。

この高分子系有機添加剤は、銅の析出電位を分極し、銅の析出を抑制する作用を有するものであり、その具体例としては、PPG、PEGあ

るいはそれらのランダムまたはブロック重合ポリマーあるいはそれらの誘導体等のポリエーテル類が挙げられる。

この高分子系有機添加剤は、銅ダマシンめっき液に対し、 $10\text{ mg/l}$ から $5\text{ g/l}$ 程度添加される。

本発明の銅ダマシンめっき液には、更にフェナチジン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポリエチレンイミン、ポリベンジルエチレンイミンなどのポリアルキレンイミンおよびその誘導体、N-染料置換体化合物などのチオ尿素誘導体、フェノサフラニン、サフラニンアゾナフトール、ジエチルサフラニンアゾフェノール、ジメチルサフラニンジメチルアニリンなどのサフラニン化合物、ポリエピクロルヒドリンおよびその誘導体、チオフラビン等のフェニルチアゾニウム化合物、アクリルアミド、プロピルアミド、ポリアクリル酸アミドなどのアミド類等の含窒素化合物を添加することができる。この含窒素化合物は、銅の析出を抑え、析出物の平坦化作用を有するものである。

この含窒素化合物は、好ましくは銅ダマシンめっき液に対し、 $0.01\text{ mg/l}$ から $100\text{ mg/l}$ 程度添加される。

以上説明した本発明の銅ダマシンめっき液を用いて、半導体ウエハ面に形成される幅または径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、通常は $0.1$ から $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度でアスペクト比が $0.1$ から $50$ 程度である配線溝ないし配線孔内に銅めっきを行い、ここに銅を埋め込むには、特段の機械的あるいは電気的操作を必要とせず、通常の酸性銅めっきに準じてめっき操作を行えばよい。

具体的には、 $15$ から $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の浴温で、一般の直流電源により、 $0.02$ から $5\text{ A/dm}^2$ 程度、好ましくは $0.1$ から $3\text{ A/dm}^2$ 程度の電流密度でめっき操作を行えばよい。なお、この場合、機械、ポンプ等



を利用した品物の揺動や液の攪拌を採用することが好ましい。また、めっき時間としては、幅または径が $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度、アスペクト比 $1 \sim 5$ 程度の溝や孔の場合、 $0.5 \sim 5$ 分程度で完全に埋めることが可能となる。

以上のように、本発明の銅ダマシンめっき液を用いることにより、極めて微少で、アスペクト比の高い微小溝および微小孔の内部まで均一に銅金属を析出させることが可能になり、めっき後、化学機械研磨（CMP）を施すことにより、半導体ウエハ面上の微細な配線溝ないし配線孔を形成することが可能となる。

次に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例等に何ら制約されるものではない。

#### [実施例 1]

下に示す浴組成で硫酸銅めっき浴を建浴した。この硫酸銅めっき浴を用い、下記条件で、Cuスパッタにより導電化した孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 、深さ $0.4 \mu\text{m}$ の微孔中を有するSiウエハー板（試料）をめっき処理した。

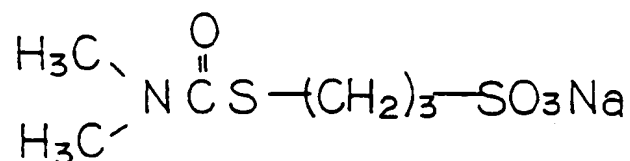
この結果、外観が半光沢状の銅皮膜が得られ、微孔部分を切断し、その穴埋め性を評価したところ、十分に埋まっており良好であった。また、析出物（銅皮膜）の抵抗率（ $\rho$ ）を測定したところ、 $1.75 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、この場合の平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約 $1000 \text{ nm}$ であった。

#### （めっき浴組成）

硫酸銅五水塩	230 g / l
硫 酸	50 g / l
(B / A比	0.22)
塩素イオン	40 mg / l

イオウ系化合物 1<sup>1)</sup> 0.5 mg / l

1) 次の式で表されるイオウ系化合物：



(めっき条件)

浴 温	25 °C
電流密度	1 A / dm <sup>2</sup>
めっき時間	5 分間

[実施例 2]

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例 1 と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は半光沢状であり、微孔部分の穴埋め性は良好であった。また、抵抗率は  $1.95 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  であった。なお、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約 1000 nm であった。

(めっき浴組成)

硫酸銅五水塩	20 g / l
硫 酸	200 g / l
(B / A 比	10)
塩素イオン	40 mg / l
イオウ系化合物 <sup>1)</sup>	30 mg / l

1) 実施例 1 で用いたものと同じ

(めっき条件)

浴 温	25 °C
-----	-------

電流密度	1 A / d m <sup>2</sup>
めっき時間	5 分間

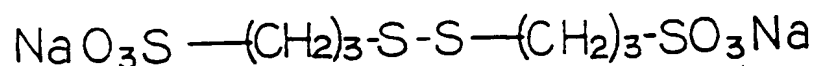
## [実施例 3]

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例 1 と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があり、微孔部分の穴埋め性は良好であった。また、抵抗率は  $1.8 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  であった。なお、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約 800 nm であった。

## (めっき浴組成)

硫酸銅五水塩	120 g / l
硫 酸	120 g / l
(B / A 比	1)
塩素イオン	40 mg / l
イオウ系化合物 2 <sup>2)</sup>	2 mg / l
ポリエチレングリコール 6000	0.1 g / l

2) 次の式で表されるイオウ系化合物



## (めっき条件)

浴 温	25 °C
電流密度	2 A / d m <sup>2</sup>
めっき時間	2 分間

## [実施例 4]

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例 1 と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があり、微孔部

分の穴埋め性は良好であった。また、抵抗率は $1.9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約 $1000 \text{ nm}$ であった。

(めっき浴組成)

硫酸銅五水塩	75 g / l
硫 酸	180 g / l
(B / A 比	2.4)
塩素イオン	40 mg / l
イオウ系化合物 <sup>1)</sup>	2 mg / l
ポリプロピレン400	0.2 g / l
含窒素化合物 <sup>3)</sup>	2 mg / l

1) 実施例1で用いたものと同じ

3) サフラニン化合物(janusグリーンB)

(めっき条件)

浴 温	25 °C
電流密度	1 A / $\text{dm}^2$
めっき時間	5 分間

#### [実施例5]

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があり、微孔部分の穴埋め性は良好であった。また、抵抗率は $1.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

なお、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約 $500 \text{ nm}$ であった。

(めっき浴組成)

硫酸銅五水塩	120 g / l
硫 酸	120 g / l

(B/A比	1)
塩素イオン	60 mg/l
イオウ系化合物 <sup>1)</sup>	2 mg/l
含窒素化合物 <sup>4)</sup>	8 mg/l

1) 実施例2で用いたものと同じ

4) チオフラビン T (和光純薬工業(株)社製)

(めっき条件)

浴 温	25 °C
電流密度	0.5 A/dm <sup>2</sup>
めっき時間	5 分間

#### [実施例6]

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があり、微孔部分の穴埋め性は良好であった。また、抵抗率は $1.85 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約1000nmであった。

(めっき浴組成)

硫酸銅五水塩	230 g/l
硫 酸	50 g/l
(B/A比	0.22)
塩素イオン	40 mg/l
イオウ系化合物 <sup>1)</sup>	1 mg/l
含窒素化合物 <sup>5)</sup>	8 mg/l

1) 実施例2で用いたものと同じ

5) ポリエチレンイミン (PEI-6)

(めっき条件)

浴 温	2 5 °C
電流密度	1 A / d m <sup>2</sup>
めっき時間	5 分間

## [ 比較例 1 ]

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例 1 と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は無光沢で、微孔部分は銅の粒径が大きく、空隙が多いため穴埋め性は不良であった。なお、抵抗率は  $1.9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  であり、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約 1 0 0 0 nm であった。

## (めっき浴組成)

硫酸銅五水塩	2 3 0 g / l
硫 酸	5 0 g / l
( B / A 比	0 . 2 2 )
塩素イオン	4 0 m g / l
イオウ系化合物 <sup>1)</sup>	3 0 m g / l

1) 実施例 1 で用いたものと同じ

## (めっき条件)

浴 温	2 5 °C
電流密度	1 A / d m <sup>2</sup>
めっき時間	5 分間

## [ 比較例 2 ]

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例 1 と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があったが、微孔部分にボイド（空孔）が存在し、穴埋め性は不良であった。なお、抵抗率は  $2.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  であり、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約 1 0 0

0 nmであった。

(めっき浴組成)

硫酸銅五水塩	20 g / l
硫 酸	200 g / l
(B / A 比	10)
塩素イオン	40 mg / l
イオウ系化合物 <sup>2)</sup>	0.5 mg / l
ポリエチレングリコール 6000	0.1 g / l
含窒素化合物 <sup>3)</sup>	2 mg / l

2) 実施例 3 で用いたものと同じ

3) 実施例 4 で用いたものと同じ

(めっき条件)

浴 温	25 °C
電流密度	1 A / dm <sup>2</sup>
めっき時間	5 分間

[比較例 3]

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例 1 と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があったが、微孔部分に表面に至るポイド（空孔）が存在し、穴埋め性は不良であった。

なお、抵抗率は  $1.95 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  であり、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約 800 nm であった。

(めっき浴組成)

硫酸銅五水塩	20 g / l
硫 酸	200 g / l
(B / A 比	10)

塩素イオン	40 mg / l
イオウ系化合物 <sup>2)</sup>	1 mg / l
ポリプロピレングリコール 400	200 mg / l

2) 実施例 3 で用いたものと同じ

(めっき条件)

浴 温	25 °C
電流密度	2 A / dm <sup>2</sup>
めっき時間	2 分間

本発明の銅ダマシンめっき浴を利用すれば、半導体ウエハ上の微細な配線溝や配線孔中に効率よく金属銅を析出させることができるので、銅または銅合金を配線材料として使用し、集積度の高い配線パターンを半導体ウエハ上に経済性良く形成することが可能となる。

本発明の第 2 の実施の形態の銅ダマシン配線用銅めっき液は、その基本構成成分として、硫酸銅 (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) の濃度が 100 乃至 250 g / l、硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) の濃度が 10 乃至 100 g / l、塩素イオンの濃度が 0 乃至 100 mg / l である。

また、めっき液は前記組成のめっき液中に少なくとも 0.14 乃至 70 μmol / l の下記〔A〕式で表されるイオウ化合物と、下記〔B〕式で表される高分子化合物を 10 mg / l 乃至 5 g / l と、窒素化合物を 0.01 mg / l 乃至 100 mg / l 含有することが好ましい。



〔A〕式中、L は低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基又はハロ



ゲン原子で置換されてもよい炭素数 1 乃至 6 のアルキル基を示し、X は水素原子、 $-SO_3M$  基又は  $-PO_3M$  基（M は水素原子、アルカリ金属原子又はアミノ基を示す）を示し、〔B〕式中、 $R_1$  は炭素数 8 乃至 25 の高級アルコールの残基、炭素数 1 乃至 25 のアルキル基を有するアルキルフェノールの残基、炭素数 1 乃至 25 のアルキル基を有するアルキルナフトール残基、炭素数 3 乃至 22 の脂肪酸アミドの残基、炭素数 2 乃至 4 のアルキルアミンの残基又は水酸基を示し、 $R_2$  及び  $R_3$  は水素原子又はメチル基を示し、 $m$  及び  $k$  は 1 乃至 100 の整数を示す。

上記のように半導体デバイスの集積度が上がり、溝幅や穴径が小さくなっても溝や穴中の銅イオンが拡散律速になるのを防止するには、めっき液を攪拌することで拡散層の厚さを薄くしたり、電流密度を低く抑えることも有効であるが、めっき液の銅濃度を上げることも効果的である。めっき液の銅濃度を上げることで拡散速度は比例して上昇する。液の攪拌を併用すれば、拡散速度は更に速くなる。

図 2 は図 3 に示す深さ  $1.2\ \mu m$  の穴 H の中での拡散量と析出量を比較した例を示す図である。同図において、縦軸は Cu 析出量・拡散量 ( $g/s$ )、横軸は穴 H の穴径  $\phi$  ( $\mu m$ ) を示す。なお、ここで拡散係数を  $0.72 \times 10^{-9} m^2/s$ 、拡散層厚さを  $5\ \mu m$  とする。拡散量 > 析出量ならば反応律速であり、穴 H 中の銅イオンが枯渇してボイドが生じることがない。拡散量 < 析出量ならば拡散律速度であり、穴 H にボイドが生じることがある。図 2 から明らかなように、穴径  $\phi$  が微細化すればするほど硫酸銅濃度は高いほうが有利となり、飽和濃度の関係で相対的に硫酸濃度は低くなる。硫酸濃度を低くすることで、液の電気抵抗を高くし析出する膜厚の均一性を向上させている。

なお、図 2 において、曲線 A は硫酸銅濃度  $225\ g/l$  時の拡散量

(毎秒)、曲線 B は電流密度  $3 \text{ A} / \text{d m}^2$  時の析出量 (毎秒)、曲線 C は電流密度  $2.5 \text{ A} / \text{d m}^2$  時の析出量 (毎秒)、曲線 D は電流密度  $2 \text{ A} / \text{d m}^2$  時の析出量 (毎秒)、曲線 E は硫酸銅濃度  $75 \text{ g} / \text{l}$  時の拡散量 (毎秒) をそれぞれ示す。

また、めっき液には上記のように  $0.14 \sim 40 \mu\text{mol}$  の〔A〕式で表されるイオウ化合物と〔B〕式で表される高分子化合物を含有している。このイオウ化合物は、析出を緻密化させるものであり、具体例としては、N, N-ジメチルジチオカルバミルプロピルスルホン酸、O-エチル-S-(3-プロピルスルホン酸)-ジチオカルボネート、ビス-(スルホプロピル)ジスルフィド等やそれらの塩を挙げることができる。

イオウ系化合物の添加量は本発明では、硫酸銅が硫酸の量に比べて大きい場合、 $0.14 \sim 70 \mu\text{mol} / \text{l}$  が好ましい。硫酸銅濃度が低い液の場合に比べて添加量が少ないのは陰極近傍の銅イオンが豊富に存在するため、促進剤としてのイオウ化合物の量は少なくて済むためである。

更に、めっき液に含有する高分子系有機添加剤は具体例としては、P P G、P E G 或いはそれらのランダム又はブロック重合ポリマー或いはそれらの誘導体等のポリエーテル類が挙げられる。これらの高分子系有機物の添加量は  $10 \text{ mg} / \text{l} \sim 5 \text{ g} / \text{l}$  程度である。

また、上記めっき液には、更に銅の析出を抑制し、穴の底のめっき成長を促進させる所謂レベラを添加する。レベラはフェナチジン系化合物、フタロシアニン化合物、ポリエチレンイミン、ポリベンジルエチレンイミン等のポリアルキレンイミン及びその誘導体、N-染料置換体化合物等のチオ尿素誘導体、フェノサフラニン、サフラニンアゾナフトール、ジェチルサフラニンアゾフェノール、ジメチルサフラニンジメチルアニ

リン等のサフラニン化合物、ポリエピクロルヒドリン及びその誘導体、チオフラビン等のフェニルチアゾニウム化合物、アクリルアドミ、プロピルアミド、ポリアクリル酸アミド等のアミド類等含窒素化合物である。この含窒素化合物は $0.01\text{ mg/l} \sim 100\text{ mg/l}$ 程度添加される。

図4は、本発明に係るめっき方法を実施するためのめっき装置の構成例を示す図である。図示するように、本めっき装置は、めっき槽10を具備し、該めっき槽10はめっき槽本体11内に半導体ウエハ等の被めっき基板13を保持するための基板保持体12が収容されている。該基板保持体12は基板保持部12-1とシャフト部12-2からなり、該シャフト部12-2は円筒状のガイド部材14の内壁に軸受15、15を介して回転自在に支持されている。そして該ガイド部材14と基板保持体12はめっき槽本体11の頂部に設けられたシリンダ16により上下に所定のストロークで昇降できるようになっている。

また、基板保持体12はガイド部材14の内部上方に設けられたモータ18により、シャフト部12-2を介して矢印A方向に回転できるようになっている。また、基板保持体12の内部には基板押え部17-1及びシャフト部17-2からなる基板押え部材17を収納する空間Cが設けられており、該基板押え部材17は基板保持体12のシャフト部12-2内の上部に設けられたシリンダ19により上下に所定のストロークで昇降できるようになっている。

基板保持体12の基板保持部12-1の下方には空間Cに連通する開口12-1aが設けられ、該開口12-1aの上部には、図5に示すように被めっき基板13の縁部が載置される段部12-1bが形成されている。該段部12-1bに被めっき基板13の縁部を載置し、被めっき基板13の上面を基板押え部材17の基板押え部17-1で押圧するこ

とにより、被めっき基板 13 の縁部は基板押え部 17-1 と段部 12-1b の間に挟持される。そして被めっき基板 13 の下面（めっき面）は開口 12-1a に露出する。なお、図 5 は図 4 の B 部分の拡大図である。

めっき槽本体 11 の基板保持部 12-1 の下方、即ち開口 12-1a に露出する被めっき基板 13 のめっき面の下方に扁平なめっき液室 20 が設けられ、めっき液室 20 の下方に多数の孔 21a が形成された多孔板 21 を介して、扁平なめっき液導入室 22 が設けられている。また、めっき液室 20 の外側には該めっき液室 20 をオーバーフローしためっき液 Q を捕集する捕集樋 23 が設けられている。

捕集樋 23 で回収されためっき液 Q はめっき液タンク 24 に戻るようになっている。めっき液タンク 24 内のめっき液 Q はポンプ 25 により、めっき液室 20 の両側から水平方向に導入される。めっき液室 20 の両側から導入されためっき液 Q は多孔板 21 の孔 21a を通って、垂直噴流となってめっき液室 20 に流れ込む。多孔板 21 と被めっき基板 13 の間隔は 5 ~ 15 mm となっており、該多孔板 21 の孔 21a を通っためっき液 Q の噴流は垂直上昇を維持したまま均一な噴流として被めっき基板 13 のめっき面に当接する。めっき液室 20 をオーバーフローしためっき液 Q は捕集樋 23 で回収され、めっき液タンク 24 に流れ込む。即ち、めっき液 Q はめっき槽本体 11 のめっき液室 20 とめっき液タンク 24 の間を循環するようになっている。

めっき液室 20 のめっき液面レベル L<sub>Q</sub> は被めっき基板 13 のめっき面レベル L<sub>W</sub> より若干  $\Delta L$  だけ高くなっており、被めっき基板 13 の全面はめっき液 Q に接触している。

基板保持体 12 の基板保持部 12-1 の段部 12-1b は被めっき基板 13 の導電部と電氣的に導通する電気接点 27 が設けられて、該電気

接点 2 7 はブラシ 2 6 を介して外部のめっき電源（図示せず）の陰極に接続されている。また、めっき槽本体 1 1 のめっき液導入室 2 2 の底部には被めっき基板 1 3 と対向して陽極電極 2 8 が設けられて、該陽極電極 2 8 はめっき電源の陽極に接続されている。めっき槽本体 1 1 の壁面の所定位置には例えばロボットアーム等の基板搬出治具で被めっき基板 1 3 を出し入れする搬出入スリット 2 9 が設けられている。

上記構成のめっき装置において、めっきを行うに際しては、先ずシリンダ 1 6 を作動させ、基板保持体 1 2 をガイド部材 1 4 ごと所定量（基板保持部 1 2 - 1 に保持された被めっき基板 1 3 が搬出入スリット 2 9 に対応する位置まで）上昇させると共に、シリンダ 1 9 を作動させ基板押え部材 1 7 を所定量（基板押え部 1 7 - 1 が搬出入スリット 2 9 の上部に達する位置まで）上昇させる。この状態でロボットアーム等の基板搬出治具で被めっき基板 1 3 を基板保持体 1 2 の空間 c に搬入し、該被めっき基板 1 3 をそのめっき面が下向きになるように段部 1 2 - 1 b に載置する。この状態でシリンダ 1 9 を作動させ基板押え部 1 7 - 1 の下面が被めっき基板 1 3 の上面に当接するまで下降させ、基板押え部 1 7 - 1 と段部 1 2 - 1 b の間に被めっき基板 1 3 の縁部を挟持する。

この状態でシリンダ 1 6 を作動させ、基板保持体 1 2 をガイド部材 1 4 ごと被めっき基板 1 3 のめっき面がめっき液室 2 0 のめっき液 Q に接触するまで（めっき液レベル L<sub>0</sub>より上記ΔLだけ低い位置まで）下降させる。この時、モータ 1 8 を起動し、基板保持体 1 2 と被めっき基板 1 3 を低速で回転させながら下降させる。めっき液室 2 0 にはめっき液 Q が充満し、且つ多孔板の穴 2 1 a を通した垂直の上昇流が噴出している。この状態で陽極電極 2 8 と上記電気接点 2 7 の間にめっき電源から所定の電圧を印加すると、陽極電極 2 8 から被めっき基板 1 3 へとめっ

き電流が流れ、被めっき基板のめっき面にめっき膜が形成される。

上記めっき中はモータ 18 を運転し、基板保持体 12 と被めっき基板 13 を低速回転させる。この低速回転はめっき液室 20 内のめっき液 Q の垂直噴流を乱すことなく、被めっき基板 13 のめっき面に均一な膜厚のめっき膜を形成できるように設定する。

めっきが終了するとシリンダ 16 を作動させ、基板保持体 12 と被めっき基板 13 を上昇させ、基板保持部 12-1 の下面がめっき液レベル  $L_0$  より上になったら、モータ 18 を高速で回転させ、遠心力で被めっき基板 13 のめっき面及び基板保持部 12-1 の下面に付着しためっき液を振り切る。めっき液を振り切ったら、被めっき基板 13 を搬出入スリット 29 の位置まで上昇させ、シリンダ 19 を作動させて、基板押え部 17-1 を上昇させると被めっき基板 13 は解放され、基板保持部 12-1 の段部 12-1b に載置された状態となる。この状態でロボットアーム等の基板搬出入治具を搬出入スリット 29 から、基板保持体 12 の空間 C に侵入させ、被めっき基板 13 をピックアップして外部に搬出する。

上記構成のめっき装置において、めっき液 Q には下記の組成のものを用い、穴径  $0.15\ \mu\text{m}$ 、穴深さ  $1.2\ \mu\text{m}$  の穴が形成された被めっき基板 13 の穴の中に電流密度  $2\ \text{A/dm}^2$ 、液温  $25^\circ\text{C}$ 、めっき時間 150 秒で電解めっきを行ったところ、良好な穴埋性が得られた。

#### めっき液 Q の組成

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	225 g/l
$\text{H}_2\text{SO}_4$	55 g/l
$\text{Cl}^-$	60 mg/l

イオウ化合物 (N, N-ジメチルジチオカルバミルプロピルスルホ

ン酸)

5 m g / l

高分子化合物 ( P E G 6 0 0 0 ) 0 . 1 g / l

窒素化合物 ( サフラニン化合物、 j a n u s グリーン B )  
2 m g / l

上記のように硫酸銅 (  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ) 濃度の高いめっき液を用いることにより、穴径 0 . 1 5  $\mu m$ 、穴深さ 1 . 2  $\mu m$  という微細な穴に対して穴埋め性の良い銅めっきを行うことができる。

なお、上記実施の形態では、上記組成のめっき液を用いて銅めっきを行ったが、めっき液の組成はこれに限定されるものではなく、基板のめっき方法において、上述した組成のめっき液を用いて銅めっきを行えば同じような穴埋め性の良い銅めっきができることは容易に予測できる。

また、本発明に係るめっき装置の構成は図 4 に示すものに限定されるものではなく、めっき液に硫酸銅 (  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ) の濃度が 1 0 0 乃至 2 5 0 g / l、硫酸 (  $H_2SO_4$  ) の濃度が 1 0 乃至 1 0 0 g / l、塩素イオンの濃度が 0 乃至 1 0 0 m g / l の硫酸銅濃度の高いめっき液を用い、めっき槽のめっき液中に被めっき基板と陽極基板を配置し、該被めっき基板と被めっき基板に所定のめっき電圧を印加し、電解めっきを行うめっき装置であればよい。

上記のように本発明によれば、塩素イオンの濃度が 0 乃至 1 0 0 m g / l の硫酸銅濃度の高いめっき液を用いて銅めっきを行うので、銅イオンの拡散速度が上昇し、被めっき基板の表面に形成された微細な溝や穴の埋め込み性のよい銅めっきを行うことができる。

産業上の利用の可能性

本発明は、半導体基板等の表面に配線用の微細な溝や穴が形成された基板の該溝や孔を銅めっきで埋め込む基板のめっき方法及び装置に適用可能である。



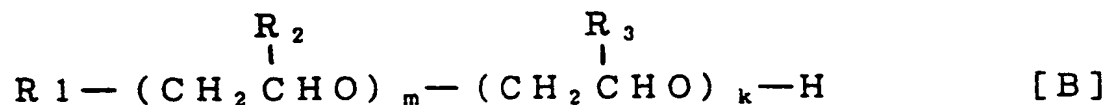
## 請求の範囲

1. 表面に配線用の微細な溝や穴が形成された被めっき基板の該表面に銅めっきを行い該溝や穴を銅めっき膜で埋める基板のめっき方法であつて、

硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) の濃度が4乃至250 g/l、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) の濃度が10乃至200 g/l、塩素イオンの濃度が0乃至100 mg/l のめっき液を用いて電解めっきを行うことを特徴とする基板のめっき方法。

2. 請求項1のめっき方法において、

前記めっき液は前記組成のめっき液中に少なくとも0.14乃至70  $\mu\text{mol/l}$  の下記〔A〕式で表されるイオウ化合物と、下記〔B〕式で表される高分子化合物を10 mg/l 乃至5 g/l と、窒素化合物を0.01 mg/l 乃至100 mg/l 含有しためっき液であることを特徴とする基板のめっき方法。



〔A〕式中、Lは低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1乃至6のアルキル基を示し、Xは水素原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基又は $-\text{PO}_3\text{M}$ 基 (Mは水素原子、アルカリ金属原子又はアミノ基を示す) を示し、〔B〕式中、R1は炭素数8乃至2

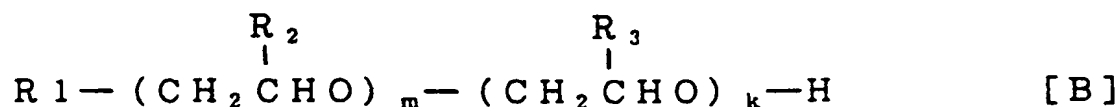
5 の高級アルコールの残基、炭素数 1 乃至 25 のアルキル基を有するアルキルフェノールの残基、炭素数 1 乃至 25 のアルキル基を有するアルキルナフトール残基、炭素数 3 乃至 22 の脂肪酸アミドの残基、炭素数 2 乃至 4 のアルキルアミンの残基又は水酸基を示し、 $R_2$ 及び $R_3$ は水素原子又はメチル基を示し、 $m$ 及び $k$ は 1 乃至 100 の整数を示す。

3. めっき槽のめっき液中に被めっき基板と陽極基板を配置し、該被めっき基板と被めっき基板に所定のめっき電圧を印加し、電解めっきを行う基板のめっき装置において、

前記めっき液は、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) の濃度が 4 乃至 250 g/l、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) の濃度が 10 乃至 200 g/l、塩素イオンの濃度が 0 乃至 100 mg/l であることを特徴とする基板のめっき装置。

4. 請求項 3 に記載の基板のめっき装置において、

前記めっき液は前記組成のめっき液中に少なくとも 0.14 乃至 70  $\mu\text{mol/l}$  の下記〔A〕式で表されるイオウ化合物と、下記〔B〕式で表される高分子化合物を 10 mg/l 乃至 5 g/l と、窒素化合物を 0.01 mg/l 乃至 100 mg/l 含有しためっき液であることを特徴とする基板のめっき装置。



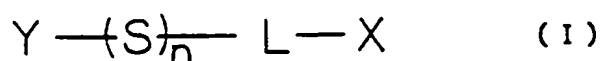
〔A〕式中、Lは低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基又はハロ

ゲン原子で置換されてもよい炭素数 1 乃至 6 のアルキル基を示し、X は水素原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$  基又は  $-\text{PO}_3\text{M}$  基 (M は水素原子、アルカリ金属原子又はアミノ基を示す) を示し、〔B〕式中、R<sub>1</sub> は炭素数 8 乃至 25 の高級アルコールの残基、炭素数 1 乃至 25 のアルキル基を有するアルキルフェノールの残基、炭素数 1 乃至 25 のアルキル基を有するアルキルナフトール残基、炭素数 3 乃至 22 の脂肪酸アミドの残基、炭素数 2 乃至 4 のアルキルアミンの残基又は水酸基を示し、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は水素原子又はメチル基を示し、m 及び k は 1 乃至 100 の整数を示す。

5. 硫酸銅濃度が 4 乃至 250 g/l、硫酸濃度が 10 乃至 200 g/l および塩素イオン濃度が 0 乃至 100 mg/l であることを特徴とする銅ダマシン配線用銅めっき液。

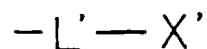
6. 更にイオウ系化合物を含有し、イオウ系化合物の配合量が、硫酸/硫酸銅五水塩の比が 1 以下の場合は、0.14 乃至 70  $\mu\text{mol/l}$  であり、硫酸/硫酸銅五水塩の比が 1 以上の場合は、0.14 乃至 150  $\mu\text{mol/l}$  である請求の範囲第 5 項記載の銅ダマシン配線用銅めっき液。

7. イオウ系化合物が次の式 (I)



〔式中、L は低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 から 6 のアルキレン基を示し、X は水素原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$  基または  $-\text{PO}_3\text{M}$  基 (ここで、M は水素原子、アルカリ金属原子またはアミノ基を示す) を示し、Y はアルキルアミノ

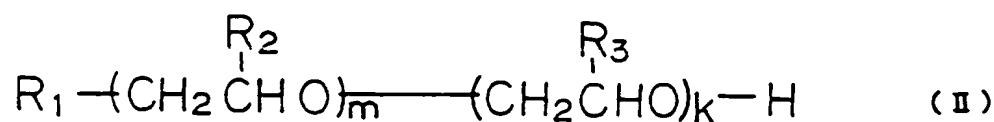
カルボチオ基または、次の基



[ここで、L'は低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1から6のアルキレン基を示し、X'は-SO<sub>3</sub>M基または-PO<sub>3</sub>M基（Mは前記した意味を有する）を示し、nは1～5の整数を示す]

で表される多硫化アルキレン化合物である請求の範囲第6項記載の銅ダマシン配線用銅めっき液。

8. 更に、次の式(II)

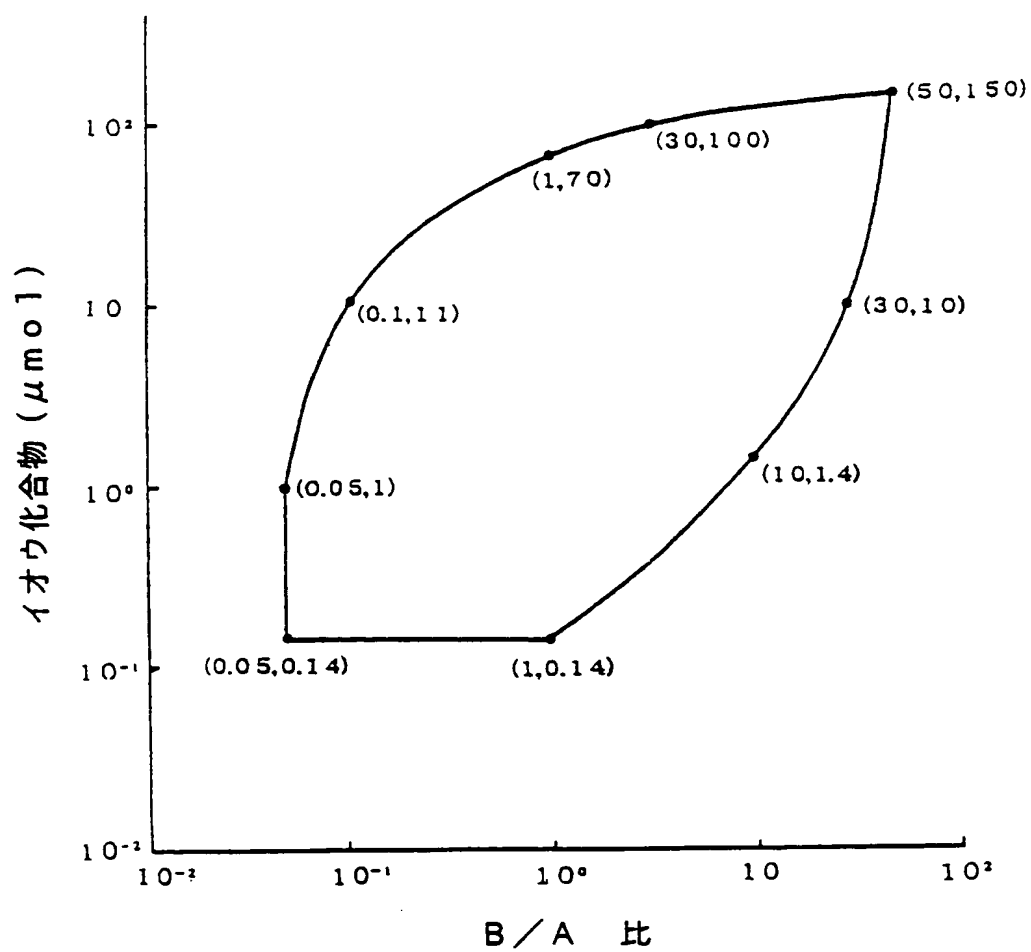


[式中、R<sub>1</sub>は、炭素数8から25の高級アルコールの残基、炭素数1から25のアルキル基を有するアルキルフェノールの残基、炭素数1から25のアルキル基を有するアルキルナフトールの残基、炭素数3から22の脂肪酸アミドの残基、炭素数2から4のアルキルアミンの残基または水酸基を示し、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、水素原子またはメチル基を示し、mおよびkは1から100の整数を示す]

で表される高分子化合物を含有する請求の範囲第6項または第7項記載の銅ダマシン配線用銅めっき液。

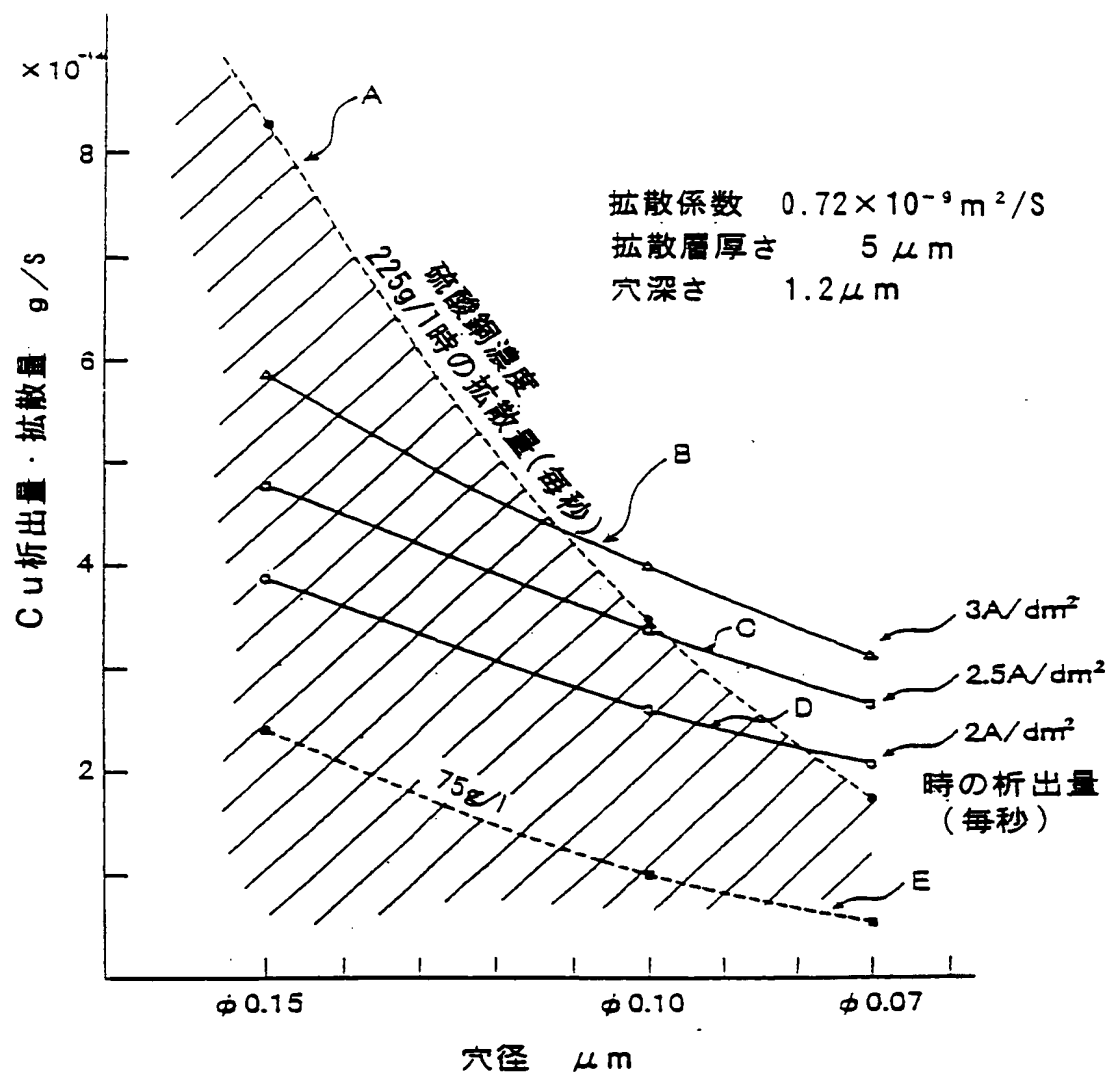
1/5

FIG. 1



2/5

FIG. 2



3/5

FIG. 3

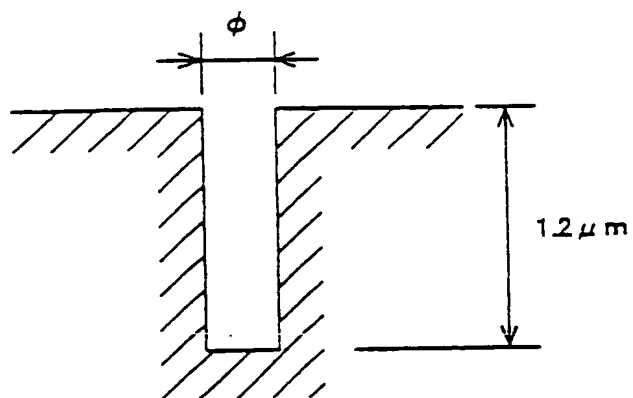
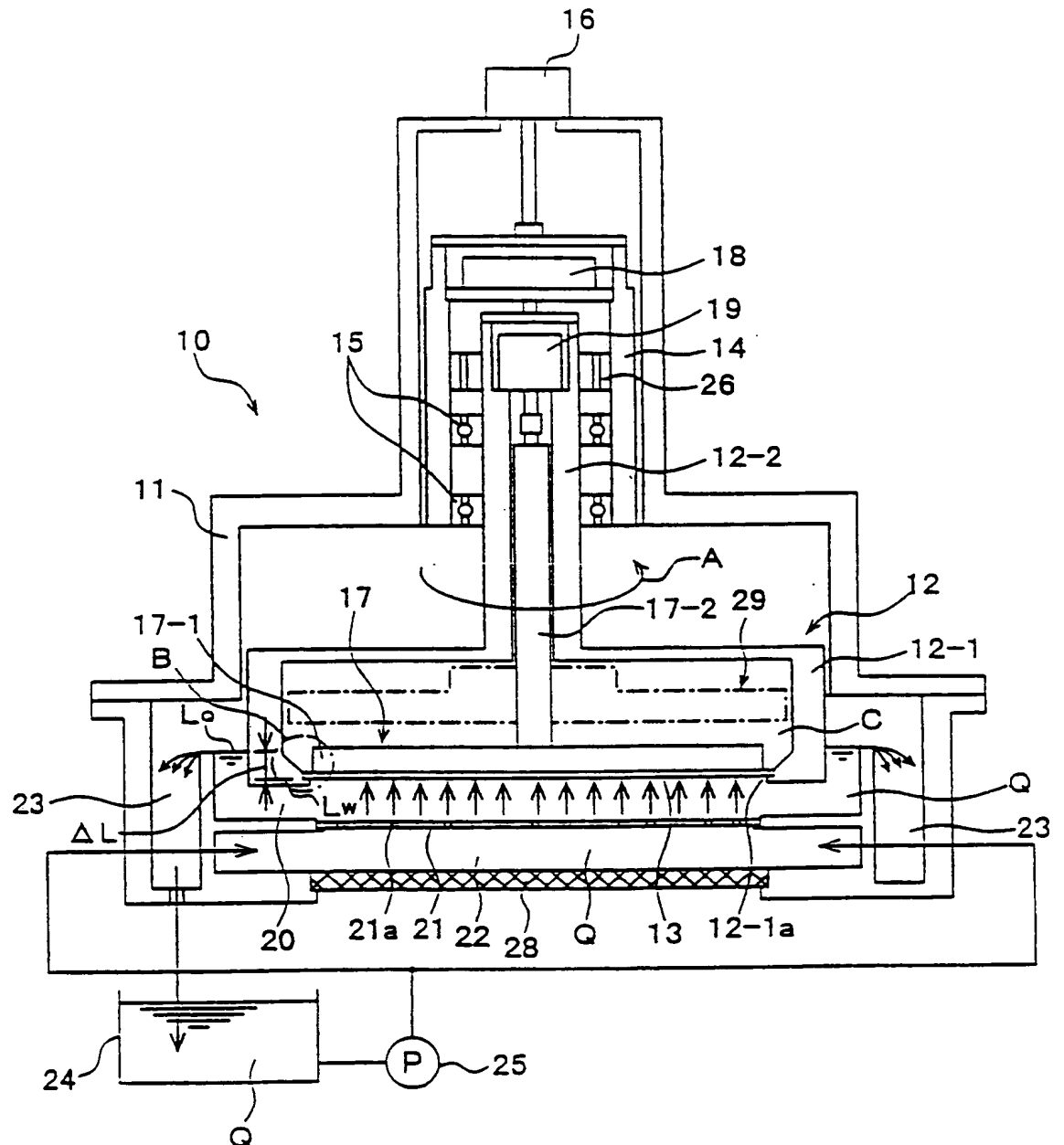


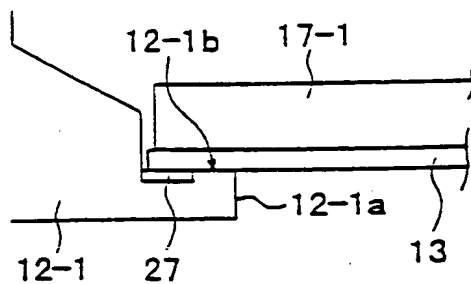
FIG. 4





5/5

FIG. 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04797

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C25D3/38, 101, 7/00, H05K 3/18, 3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C25D 1/00-7/12, H05K3/18, 3/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-157890, A (Okuno Chem. Ind. Co., Ltd.), 20 June, 1995 (20.06.95), page 2, left column, line 1 to page 3, left column, line 39; page 5, right column, line 37 to page 7, right column, line 17 (Family: none)	1-8
X	JP, 7-505187, A (Schering AG), 08 June, 1995 (08.06.95), page 2, upper left column, line 1 to page 6, upper left column, line 1 & DE, 4126502, C1	1-8
X	JP, 4-143289, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 May, 1992 (18.05.92), page 1, lower left column, line 1 to lower right column, line 20; page 2, upper right column, line 11 to page 3, lower right column, line 12 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 November, 1999 (26.11.99)

Date of mailing of the international search report  
07 December, 1999 (07.12.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04797

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-98491, A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.), 20 April, 1993 (20.04.93),	1,3,5
A	page 2, left column, lines 1-43; page 3, right column, line 30 to page 5, right column, line 50 (Family: none)	2,4,6-8
X	JP, 59-200786, A (Okuno Chem. Ind. Co., Ltd.), 14 November, 1984 (14.11.84),	1,3,5
A	page 1, lower left column, line 1 to page 3, lower left column, line 13 (Family: none)	2,4,6-8
X	JP, 58-27992, A (Roonu Puuran Supeshiarite Shimiiku), 18 February, 1983 (18.02.83),	1,3,5
A	page 1, lower left column, line 1 to page 3, lower right column, line 20 & EP, 71512, A	2,4,6-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C25D3/38, 101, 7/00, H05K 3/18, 3/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C25D 1/00~7/12, H05K3/18, 3/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-157890, A (奥野製薬工業株式会社) 20. 6月. 1995 (20. 06. 95), 第2頁左欄第1行~ 第3頁左欄第39行、第5頁右欄第37行~第7頁右欄第17行、 (ファミリーなし)	1-8
X	J P, 7-505187, A (アトーテヒ ドイツチュラント ゲ ゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング), 08. 6月. 1995 (08. 06. 95), 第2頁左上欄第1行~第 6頁左上欄第1行&DE, 4126502, C1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 11. 99

国際調査報告の発送日

07.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4E 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-143289, A (旭化成工業株式会社)、18. 5月. 1992 (18. 05. 92)、第1頁左下欄第1行~同頁右下欄第20行、第2頁右上欄第11行~第3頁右下欄第12行、(ファミリーなし)	1-8
X A	JP, 5-98491, A (住友金属鉱山株式会社)、20. 4月. 1993 (20. 04. 93)、第2頁左欄第1行~同頁左欄第43行、第3頁右欄第30行~第5頁右欄第50行、(ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 4, 6-8
X A	JP, 59-200786, A (奥野製薬工業株式会社)、14. 11月. 1984 (14. 11. 84)、第1頁左下欄第1行~第3頁左下欄第13行、(ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 4, 6-8
X A	JP, 58-27992, A (ローヌーブーラン・スペシアリテ・シミーク)、18. 2月. 1983 (18. 02. 83)、第1頁左下欄第1行~第3頁右下欄第20行&EP、71512, A	1, 3, 5 2, 4, 6-8

